扩散与固态相变

扩散：原子或分子的迁移现象称为扩散。扩散的本质即一个原子依靠热运动从一个位置运动到另一个位置。

扩散是固体中原子迁移的唯一方式。

□ 扩散机制

间隙式扩散机制：间隙原子的扩散

空位式扩散机制：置换式固溶体中的扩散 ↗ 见P19扩散原子理论

□ 扩散问题的研究方法

表象理论：通过一些宏观测量参数来描述扩散的过程

原子理论：通过研究扩散的微观机制来研究扩散过程

知识点1 扩散第一定律（稳态扩散）

如果固体中存在成分（浓度）差异，将出现扩散。

为了描述扩散过程，引入扩散通量J：
单位时间内通过单截面上的物质的量（质量，原子数）：

$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

扩散通量的量纲：$[J] = kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$；$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$；$m^{-2} \cdot s^{-1}$

在稳态扩散条件下，即$\frac{dc}{dt}=0$，单位时间内通过垂直于扩散方向单位截面物质流量（称为扩散通量J）与该处的浓度梯度$\frac{dc}{dx}$成正比：

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

即为扩散第一定律，式中，D —— 扩散系数：单位浓度梯度引起的扩散通量

"−" —— 表示扩散方向为浓度降低的方向

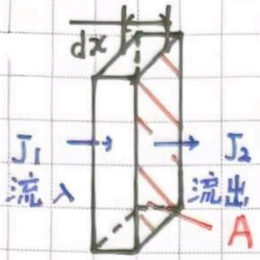
局限性：

∵只适用于稳态过程；

∵没有考虑时间因素，要求$\frac{\partial c}{\partial t}=0$。

知识点 2 扩散第二定律（非稳态扩散，$\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$）

当扩散过程是**非稳态扩散**，即扩散过程中各点的浓度会随时间而变化，则扩散第一定律不再适用。此时：



沿扩散方向取一个小体积元，厚为 dx，截面积为 A，若 δt 时间内流入、流出此小体积元的扩散通量 J_1, J_2：

- 流入体积元的物质的量：$J_1 A dx$
- 流出体积元的物质的量：$J_2 A dx$

于是平均浓度改变就为：

$$\delta C = \frac{J_1 A \delta t - J_2 A \delta t}{A \delta x} = \frac{(J_1 - J_2) A \delta t}{A \delta x} = (J_1 - J_2)\frac{\delta t}{\delta x}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta C}{\delta t} = \frac{J_1 - J_2}{\delta x}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

因为 dx 很小，所以存在近似：

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x}\delta x$$

也就是说，在非稳态时，有存在下面扩散微分关系：

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta}{\delta x}\left(D \frac{\delta C}{\delta x}\right)$$

通常扩散系数 D 是成分的函数，但为了数学上处理的方便，我们可以为**绝大部分情况下，可不计 D 的微小变化**，近似认为 D 为常数，即：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

利用换元法求解扩散微分方程：
在特定条件下，时间 t 和空间 x 间存在下面关系：

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

并且有：$\frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}}$，$\frac{\partial \beta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$

于是代入 β 到原方程就有：

左边：$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}}\cdot\frac{\partial C}{\partial \beta}$

右边：$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial x}\right) = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial \beta}\right) = \frac{1}{4Dt}\cdot\frac{\partial^2 C}{\partial \beta^2}$

故而：$-\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}}\cdot\frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{1}{4\sqrt{t^2}}\cdot\frac{\partial^2 C}{\partial \beta^2} \Rightarrow -2\beta\cdot\frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 C}{\partial \beta^2}$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial \beta^2} + 2\beta\cdot\frac{\partial C}{\partial \beta} = 0$$

对于二阶微分方程，若令 $y = \frac{\partial C}{\partial \beta}$，则：

$$\frac{dy}{d\beta} + 2\beta y = 0 \Rightarrow \frac{dy}{y} = -2\beta d\beta \Rightarrow d\ln y = -2\beta d\beta \Rightarrow \ln y = -\beta^2 + C_1$$

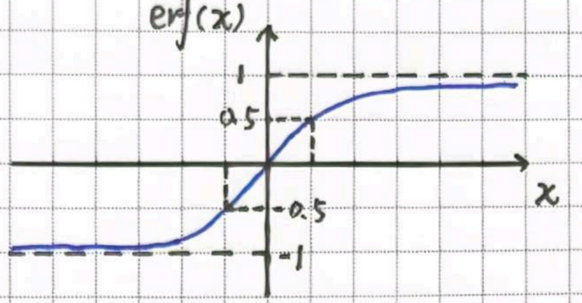
即 $C(\beta) = C_1\int_0^{\beta} e^{-\beta^2} d\beta + C_2$

为了进一步简化运算，不妨定义非初等函数项为高斯误差函数：

即 $$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-x^2}\,dx$$

且存在如下性质：

1. $\mathrm{erf}(\beta) = -\mathrm{erf}(-\beta)$
2. $\mathrm{erf}(0) = 0$
3. $\mathrm{erf}(+\infty) = 1$



于是用β表示的扩散第二定律可以表示为：

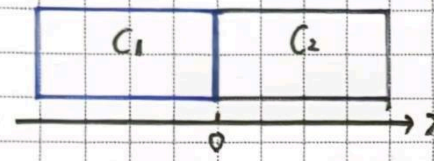
$$C(\beta) = A_1\,\mathrm{erf}(\beta) + A_2$$

其中，A_1，A_2 为常数项

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

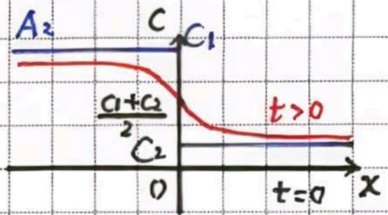
适用范围：
※无限长的扩散
※边界处成分固定的扩散

□ 两端无限长的扩散问题



边界条件：$t>0$ 时，$x\to+\infty$，$C=C_2$
$x\to-\infty$，$C=C_1$

第二定律：$C(\beta) = A_1\,\mathrm{erf}(\beta) + A_2$



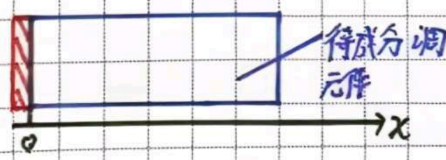
故而：$C(-\infty) = -A_1 + A_2 = C_1$
$C(+\infty) = +A_1 + A_2 = C_2$

即：$A_1 = \frac{1}{2}(C_2 - C_1)$
$A_2 = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)$

求得：$$C\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_1 - C_2}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

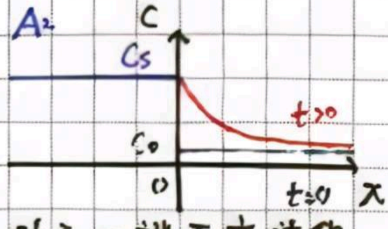
对于扩散过程，成分向均值靠拢

□ 一端成分不变扩散问题



边界条件：$t>0$ 时，$x=0$，$C=C_s$
$x\to+\infty$，$C=C_0$

第二定律：$C(\beta) = A_1\,\mathrm{erf}(\beta) + A_2$



故而：$C(0) = A_2 = C_s$
$C(+\infty) = +A_1 + A_2 = C_0$

即：$A_1 = C_0 - C_s$
$A_2 = C_s$

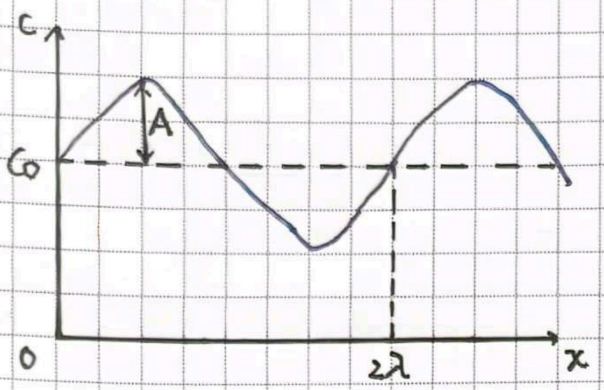
求得：$$C\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = C_s - (C_s - C_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

对于一端不变过程，元件成向 C_s 靠拢

注意

使用换元法求得的 $C(\beta) = A_1\,\mathrm{erf}(\beta) + A_2$ 只适用上面的两类问题，其他类型应依情景对扩散第二定律的方程进行求解。

成分偏析的均匀化（了解）



此时，当 $t=0$ 时：

$$C(x,t=0) = C_0 + A\sin\frac{\pi x}{\lambda}$$

此时，边界条件复杂，不妨考虑使用分离变量法求解

设：

$$C(x,t) = X(x)\cdot T(t)$$

则：

代入 $\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}$ 扩散定律

有：$T\frac{d^2X}{dx^2} = DX\frac{dT}{dt} \Rightarrow \frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = D\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -k$（k为常数）

即：$\frac{d^2X}{dx^2} + kX = 0$ 且 $\frac{dT}{dt} + DkT = 0$

初始条件：$C(x,t=0) = X(x)T(0) + C_0 = A\sin\frac{x\pi}{\lambda} + C_0$

即：$X(x) = \frac{1}{T(0)}A\sin\frac{\pi x}{\lambda}$，代入关于X的微分方程就有：

$$-\frac{1}{T(0)}A\left[\frac{\pi x}{\lambda}\right]^2\sin\frac{\pi x}{\lambda} = k\frac{1}{T(0)}A\sin\frac{\pi x}{\lambda} \Rightarrow k = \left[\frac{\pi}{\lambda}\right]^2$$

故

$$\begin{cases} \frac{d^2X}{dx^2} + \left[\frac{\pi}{\lambda}\right]^2 X = 0 & \Rightarrow X = A\cos\frac{\pi x}{\lambda} + B\sin\frac{\pi x}{\lambda} \\ \frac{dT}{dt} + D\left[\frac{\pi}{\lambda}\right]^2 T = 0 & \Rightarrow T = e^{-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}} \end{cases}$$

得：

$$C(x,t) = \left(A\cos\frac{\pi x}{\lambda} + B\sin\frac{\pi x}{\lambda}\right)e^{-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}}$$

显然：① $x = n\lambda$ 处，$C = C_0$ 保持不变；

② 只考虑 $x = \frac{1}{2}\lambda$ 处的浓度变化，且：

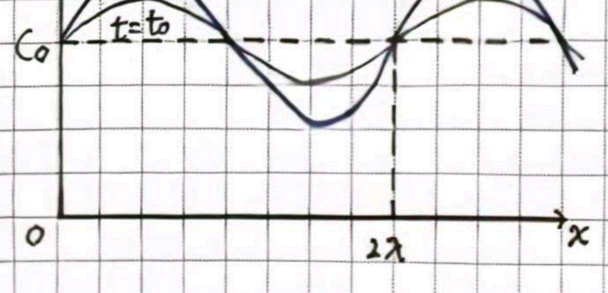
$$C\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) = A_0 e^{-\frac{D\pi^2}{\lambda^2}t}$$

则，考虑均匀化到一半，即当关系：

$$C\left(\frac{\lambda}{2}, t_0\right) = \frac{A_0}{2}$$

成立时需要的时间即为：

$$e^{-\frac{D\pi^2}{\lambda^2}t_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{D\pi^2}{\lambda^2}t_0 \approx 1 \Rightarrow t_0 = \frac{\lambda^2}{D\pi^2}$$



i 均匀化退火的理论基础

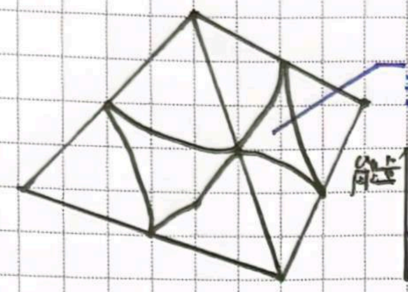
> 条件：

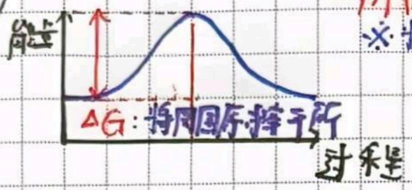
满足下坡扩散。

知识点3 扩散的原子理论

扩散机制

间隙扩散机制

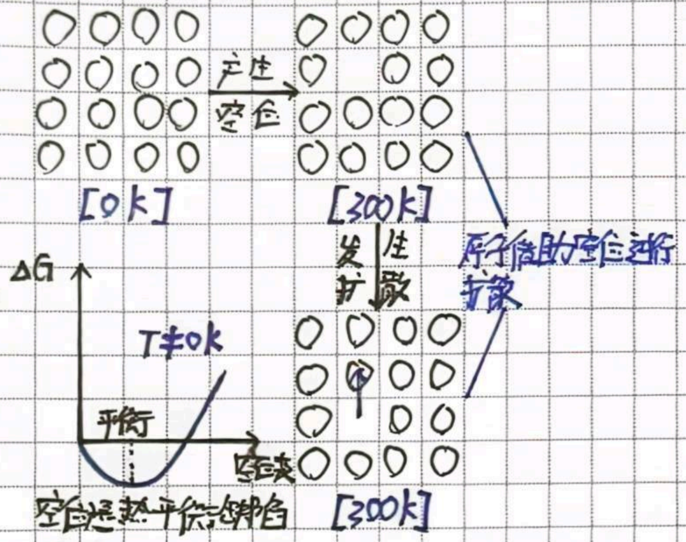




间隙固溶体主要通过间隙机制进行扩散

所需能量用为：
※将通道处的原子撑开

空位扩散机制

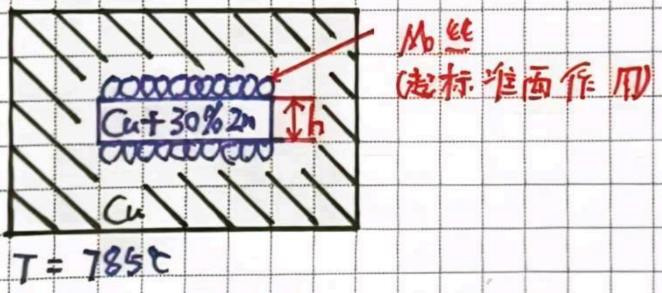


置换固溶体主要通过空位机制进行扩散

所需能量用为：
※形成空位
※空位的移动

> 显然，固体晶格中的原子是紧密的
> 原子的运动只能依赖：
> 间隙 空位
> 故而，不存在直接的交换机制.

柯肯达尔（kirkendall）实验进一步否定了交换机制



T = 785℃

↕

必须是间隙扩散机制.

实验结果：
随着时间的延长，h在减小，即Zn向外的扩散更快.

实验显示：
标志物总向着含低熔点较多的方向移动.
否定了固体扩散的交换扩散机制，表明依赖其他机制.

柯肯达尔空位：
低熔点较多的部分总是含有较多的空位，不均匀的空位在扩散中，使标志面向低熔点移动.
熔点低的一侧出现的空洞，称之为柯肯达尔空洞.

达肯公式【了解】

达肯公式适用于互扩散问题，解决了间隙扩散机制中的互扩散速率问题。

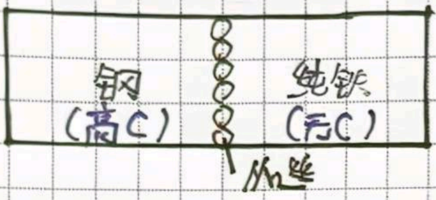
在扩散过程中，若材料密度不发生改变：

① $J_A = -\frac{\tilde{D}\,\partial C_A}{\partial x}$ ← 绝对扩散：A原子相对于固定坐标系的扩散通量

$J_A^m = -\frac{D_A\,\partial C_A}{\partial x}$ ← 本征扩散：A原子相对于标志面的扩散通量

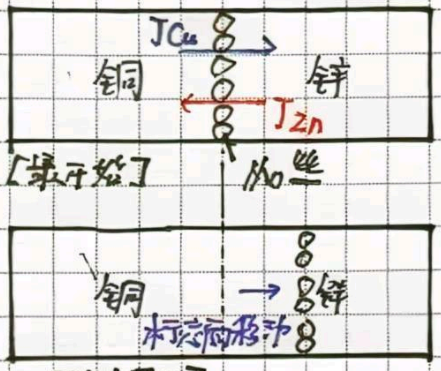
② $\tilde{D} = x_B D_A + x_A D_B$ ← 互扩散系数：没有实际物理意义

标志面在扩散偶中移动【考点】



由于扩散偶两边的C浓度不同，所以会发生C由钢向铁的扩散。
但因为Fe/C是间隙机制，故而扩散不能引起空位的显著变化。Mo丝不移动。

✓ 说明间隙扩散机制不会引起标志面的移动。



[未开始]

[一段时间后]

扩散偶中的Cu和Zn将向两边进行扩散。且Cu/Zn属于置换固溶体，通过空位机制进行扩散。

由于铜、锌的扩散速度不同：

∵ $T_m^{Cu} = 1357\,K > T_m^{Zn} = 693\,K$

∴ $J_{Zn} > J_{Cu}$

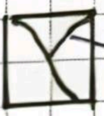
Mo丝向Zn一端移动。

知识点4 扩散的驱动力

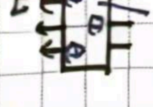
扩散的原因是因为体系能量的不均匀，即扩散的驱动力来自体系的化学势（偏摩尔吉布斯自由能）梯度。

扩散通量J应表示为：$J = -k\frac{\partial \mu}{\partial x}$

因此，即使材料中浓度均匀，但若体系中各处的能量不均匀，同样会出现原子扩散，从而使得浓度不均匀（偏析现象）。



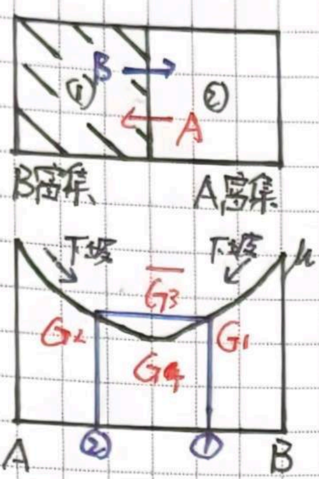
晶界处存在应变能
使得间隙原子和杂质原子在晶界处发生偏聚。



晶体，特别是离子晶体，如CaF_2等萤石（反萤石）结构，
外加电场，会引导晶体内可移动的离子在电场中定向移动，并引起偏析。

……

□ 下坡扩散 —— 由高浓度梯度向低浓度梯度扩散



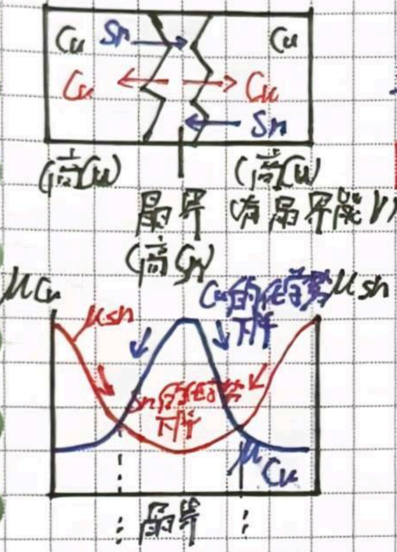
下坡扩散时
浓度梯度与化学梯度方向保持一致.

☑ 第一、二扩散定律就是基于下坡扩散推导而出.

因此，第二扩散定律的局限性在于

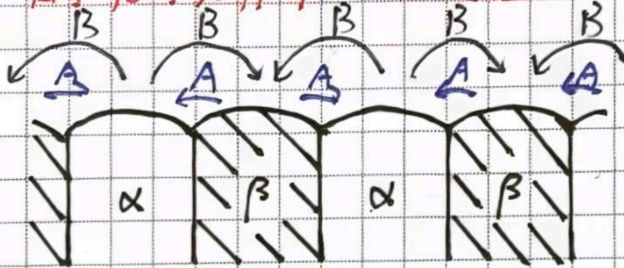
$$\frac{\frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t}}{\frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial t}} > 0$$ 的问题可以解释，但不能解逆浓度扩散.

□ 上坡扩散 —— 由低浓度梯度向高浓度梯度扩散



上坡扩散时
浓度梯度与化学梯度方向是相反的.

[!] 共晶体系，位错、晶界等的逆浓度扩散都属于上坡由于化学势降所引导的过程.



例如珠奥氏体向珠光体的转变

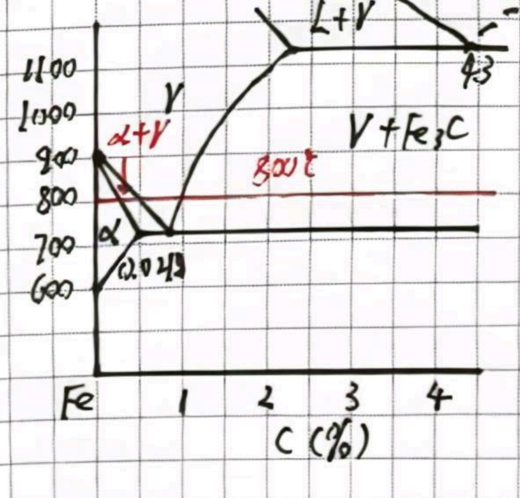
$\underset{\text{低C}}{A} \rightarrow P + Fe_3C$

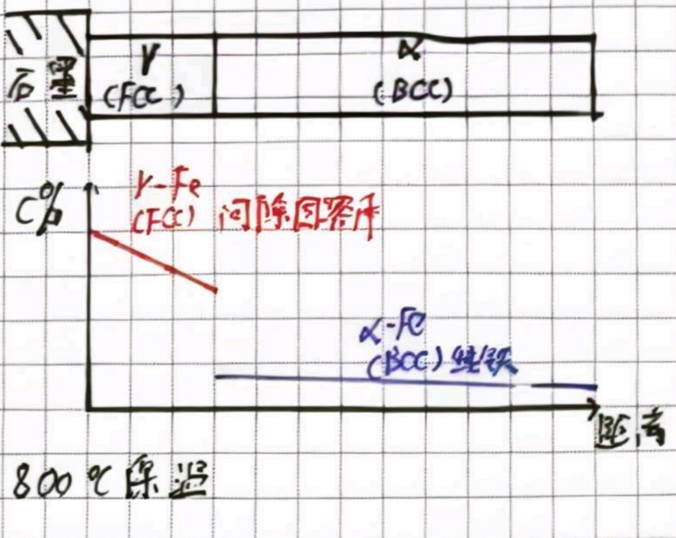
□ 除了由能量降驱动的扩散外，还可会伴随化学反应

反应扩散 —— 扩散过程中因浓度变化发生化学反应而产生新相的扩散
伴随有相变的扩散

特点：(1) 端点和相界面的成份保持不变；
(2) 二元扩散系扩散层不出现两相共存区.

例如：





知识点 5 影响扩散的因素

考虑，扩散系数：

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

显然，讨论初始系数 D_0，扩散激活能 Q 以及温度 T 对 D 的影响。

T 温度

温度越高，扩散系数就越大，扩散速率就越大。

例：碳在 γ-Fe 中的扩散：
T = 927°C 时，$D = 1.61 \times 10^{-11}\ m^2/s$；
T = 1027°C 时，$D = 4.74 \times 10^{-11}\ m^2/s$。

在影响扩散的诸多因素中，温度对扩散的影响最大。

Q 扩散激活能

1° 原子键力越强，所需扩散激活能越大，扩散越慢。

例：W 的熔点是 3422°C，Fe 的熔点是 1538°C。
向 W 渗入元素极其困难；
向 Fe 渗入元素相对容易。

1° 晶体结构的致密度越大，其固溶度越小，扩散系数越小

例：BCC 晶体的致密度 K 大于 FCC 晶体的致密度 K
800°C 时 α-Fe (BCC)，C 的扩散系数 $D = 10^{-7} \sim 10^{-6}\ cm^2/s$；
800°C 时 γ-Fe (FCC)，C 的扩散系数 $D = 10^{-8} \sim 10^{-7}\ cm^2/s$。

1° 固溶体的类型会影响扩散机制，从而影响扩散快慢

- 间隙固溶体：以间隙扩散机制为主 ⟺ $Q = Q_{\text{原子跃迁间隙}}$
- 置换固溶体：以空位扩散机制为主 ⟺ $Q = Q_{\text{空位形成}} + Q_{\text{空位移动}}$

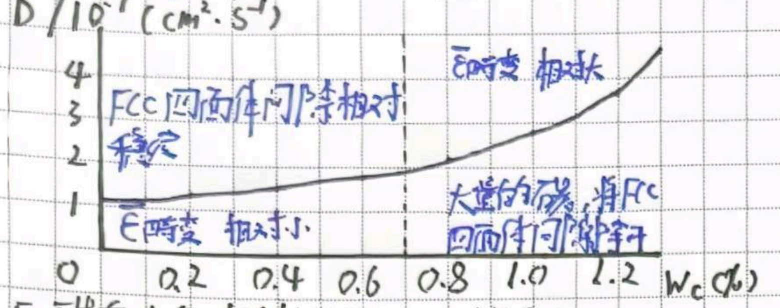
显然间隙扩散机制的能垒比空位扩散机制的能垒要低的多得多，故而有间隙扩散比空位扩散更快

例：在温度 T = 1200 K 时：
C 在 γ-Fe (FCC) 中的 $D = 1.61 \times 10^{-11}\ m^2/s$；
Ni 在 γ-Fe (FCC) 中的 $D = 2.08 \times 10^{-17}\ m^2/s$。

故：间隙机制扩散速度比置换下的空位机制快得多。

> 间隙原子会引起晶格畸变，使系统中的基础能量升高。
> 置换原子会因为键性差异，引起难熔溶剂熔点下降，且高于易熔物熔点。

1° 间隙固溶体中，间隙原子的浓度越高，其扩散越快



[碳在γ-Fe中的扩散系数与浓度关系]

因为间隙原子的浓度越高，造成溶剂晶格畸变越大，即扩散激活能Q越小。

例：在950°C时γ-Fe中，碳在奥氏体的扩散会随碳的增多而加快。

1° 置换固溶体中，低熔点原子浓度越高，其扩散快；高熔点原子浓度越高，其扩散慢。

低熔点原子的键力弱，使得空位形成能和空位移能下降，从而表现为扩散激活能Q降。

例：铁锰合金中，在相同退火下：
富含Mn（T_m = 1246°C），扩散较快
富含Fe（T_m = 1539°C），扩散较慢

Fe/Mn合金：
※高耐磨性
※相比纯Fe，强度硬度更好

1° 缺陷所产生的畸变能越高，其扩散速率较快

在点、线、面缺陷（如位错、晶界、表面等）处，原子排列受破坏，产生畸变，能量高，所需扩散激活能低。

这些缺陷称为高速率扩散通道，在其中进行的扩散又称为"短路扩散"。

对与晶内扩散D_L，表面扩散D_s，晶界扩散D_b和位错扩散D_d，

由：$Q_L > Q_d > Q_b > Q_s$
有：$D_L < D_d < D_b < D_s$

1° 化学成分对扩散系数的影响

- 单组元系统：
  T_m↑ → 扩散能垒 Q_D↑ → 扩散系数 D↓

- 多组元系统（主要指溶质的扩散）：
  - 浓度：通常，浓度↑晶格畸变↑ → D↓
  - 某些元素的加入会改变溶质原子在系统中的稳定性，从而影响到溶质的扩散系数D。